

REG. A

DATA DI DEPOSITO 10.9/10.1/12.0.0.3 A F 2690/031

NUMERO BREVETTO | \_\_\_\_\_

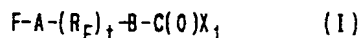
DATA DI RILASCIO      11/11/11

**D. TITOLO**

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COMPOSTI MONO-CARBONILICI (PER)FLUORURATI"

## L RIASSUNTO

Processo di sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati aventi la seguente formula (I):



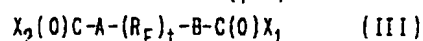
lin cui

$$X_1 = F_1 \cdot CF_2;$$
 $t = 0, 1;$ 

A, B uguali o diversi tra loro, sono indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici  $C_1-C_5$  o gruppi (per)fluoroossialchilenici  $C_1-C_5$ ;

R<sub>2</sub> è -Rf<sub>1</sub>- perfluoroalchilene C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, -ORf<sub>1</sub>O-; oppure -ORf<sub>2</sub>- in cui Rf<sub>2</sub> è una catena perfluoroossialchilenica;

in cui i gruppi carbonilici di un composto dicarbonilico (per)fluorurato di formula (III):



in cui:

$X_1$ ,  $R_c$ ,  $t$ ,  $A$  e  $B$  hanno i significati sopra indicati;

$X_2$ , uguale o diverso da  $X_1$ , ha gli stessi significati di  $X_1$ ;

vengono parzialmente fluorurati con fluoro elementare presenza di un catalizzatore avente formula  $MeFy.zHF$ , essendo  $Me$  un metallo alcalino o alcalino terroso,  $y = 1$  oppure  $2$ ,  $z$  un intero da  $0$  a  $4$ .

effettuando detta reazione a una temperatura superiore a una temperatura tale che porti alla formazione di  $C(0)FX_2$ .

## M. DISEGNO

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di composti mono-carbonilici (per)fluorurati con rese elevate, partendo da composti di-carbonilici (per)fluorurati.

Sono noti vari metodi di preparazione per ottenere composti monocarbonilici (per)fluorurati.

USP 3.113.967 descrive la sintesi di perfluoro-monoacilfluoruri per condensazione tra  $\text{COF}_2$  e perfluorolefine. Nella reazione come catalizzatori si utilizzano sali in grado di rendere disponibile lo ione fluoruro e opzionalmente si possono impiegare solventi aprotici dipolari. Questo procedimento ha lo svantaggio di essere limitato dalla necessità di disporre di fluoroolefine a basso costo. Inoltre, gli esempi del brevetto evidenziano che rese elevate vengono ottenute solamente quando si opera in presenza di solvente.

USP 3.250.808 descrive perfluoromonoacilfluoruri di formula  $\text{Rf}_1\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{n1}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$  dove  $n1 = 0-100$ , e il processo per la loro preparazione. Il metodo di sintesi di questo brevetto ha l'inconveniente di prevedere l'utilizzo dell'epossido del perfluoropropene (HFPO), che deve essere preventivamente preparato per ossidazione controllata del perfluoropropene. Un ulteriore inconveniente è che si deve utilizzare un

solvente aprotico dipolare allo stato anidro.

USP 6.013.795 descrive una nuova classe di composti fluoroalchilcarbonilici ramificati in alfa al carbonile. Tali composti, aventi preferibilmente almeno 8 atomi di carbonio, vengono sintetizzati partendo dai corrispondenti precursori idrogenati secondo i metodi classici di fluorurazione con  $F_2$ , o per via elettrochimica con HF. L'inconveniente di questo processo é che nella fluorurazione si devono utilizzare elevate quantità di fluoro per mole di perfluoroacilfluoruro sintetizzato. Inoltre in alcuni casi, ad esempio quando nel composto di partenza sono presenti atomi di ossigeno, l'acido fluoridrico che si forma durante la fluorurazione dà luogo alla decomposizione della molecola da fluorurare.

USP 3.847.978 descrive la preparazione di acilfluoruri perfluoropolieterei di formula  $AO(C_3F_6O)_{mIV}(C_2F_4O)_{lIV}(CF_2O)_{nIV}-B$  dove A e B uguali o diversi possono essere:  $-CF_3$ ,  $-C(O)F$ ,  $-CF_2C(O)F$ ,  $-CF(CF_3)C(O)F$ ,  $CF_3OCF(CF_3)-$ . Il processo di sintesi prevede la riduzione di un polimero perfluoropolietereo lineare perossidico di formula:  $A-O(C_3F_6O)_{mIV}(C_2F_4O)_{lIV}(CF_2O)_{nIV}(O)_{sIV}-B$ , dove A e B hanno il significato sopra indicato. Gli esempi del brevetto indicano che il processo ha un'elevata selettività per l'ottenimento di diacilfluoruri perfluoropolieterei (gruppi acilfluoruri in entrambi i terminali A e B), mentre la selettività è scarsa per i derivati acilfluoruri monofunzionali.

EP 754.670 descrive composti mono-ipofluoriti di formula

$\text{FC(O)-Rf}_{\text{III}}\text{-CF}_2\text{OF}$ , dove  $\text{Rf}_{\text{III}}$  è una catena perfluoroalchilenica  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  o perfluoroossialchilenica di peso molecolare compreso fra 100 e 2.000, e il processo per la loro preparazione. Il processo prevede la sintesi dell'ipofluorito in fase liquida, in presenza di un catalizzatore, per fluorurazione di diacilfluoruri, a temperature comprese fra  $-40^\circ\text{C}$  e  $+40^\circ\text{C}$ . I catalizzatori utilizzati per questo processo sono i sali di formula generale  $\text{MeF}_{\text{yv}}\cdot\text{zvHF}$ , in cui Me è un metallo alcalino o alcalino terroso, ad esempio  $\text{KHF}_2$  o  $\text{CsHF}_2$ . Nel brevetto si afferma che utilizzando un catalizzatore metallo fluoruro alcalino o alcalino terroso di formula  $\text{MeF}_{\text{yv}}$  si ottengono esclusivamente bis-ipofluoriti. In particolare negli esempi di confronto del brevetto si dimostra che utilizzando nella reazione  $\text{CsF}$  o  $\text{KF}$ , operando alla temperatura di  $-10^\circ\text{C}$ , si ottiene una miscela costituita da bis-ipofluoriti e prodotti di partenza.

Era sentita l'esigenza di disporre di un processo di sintesi di composti (per)fluorurati mono-carbonilici che fosse realizzabile in semicontinuo e in continuo, anche in assenza di solvente, con migliorate rese di prodotti monocarbonilici (per)fluorurati.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un procedimento di sintesi di composti (per)fluorurati monocarbonilici che risolve il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un pro-

cesso per la sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati aventi la seguente formula:



in cui:

$X_1 = F, CF_3;$

$t = 0, 1;$

A, B uguali o diversi tra loro, possono essere indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici  $C_1-C_5$  o gruppi (per)fluoroossialchilenici  $C_1-C_5$ , lineari o ramificati, opzionalmente contenenti uno o più atomi di Cl e/o H;

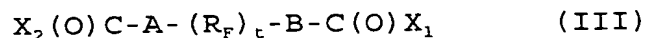
$R_F$  é scelto tra i seguenti gruppi:

-  $R_{f_1}$ -,  $-OR_{f_1}O-$  dove  $R_{f_1}$  = perfluoroalchilene  $C_1-C_{20}$ ;  
 -  $-OR_{f_2}-$ , in cui  $R_{f_2}$  é una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

- $(C_3F_6O)$ , scelta tra  $(CF_2CF(CF_3)O)$  oppure  $(CF(CF_3)CF_2O)$ ;
- $(CFX_1O)$  in cui  $X_1$  é F oppure  $CF_3$ ;
- $(C_2F_4O)$ ;
- $(CF_2(CF_2)_{x'}CF_2O)$  dove  $x'$  é un intero uguale a 1 o 2;
- $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e in cui un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere opzionalmente sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi

di carbonio;

in cui i gruppi carbonilici di un composto dicarbonilico  
(per)fluorurato di formula:



in cui:

$X_1$ ,  $R_F$ ,  $t$ ,  $A$  e  $B$  hanno i significati sopra indicati;

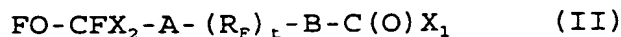
$X_2$ , uguale o diverso da  $X_1$ , ha gli stessi significati di  $X_1$ ;

vengono fluorurati con fluoro elementare in presenza di un catalizzatore a base di metallo fluoruri avente formula  $MeF_y.zHF$ , essendo  $Me$  un metallo alcalino o alcalino terroso,  $y = 1$  oppure  $2$ ,  $z$  un intero da  $0$  a  $4$ , essendo preferibilmente  $z = 0$ ,

effettuando detta reazione a una temperatura tale che porti alla formazione di  $C(O)FX_2$  in cui  $X_2$  è come sopra definito, detta reazione di fluorurazione essendo effettuata utilizzando una quantità di fluoro che al massimo è quella necessaria per ottenere la conversione totale del prodotto di partenza (III).

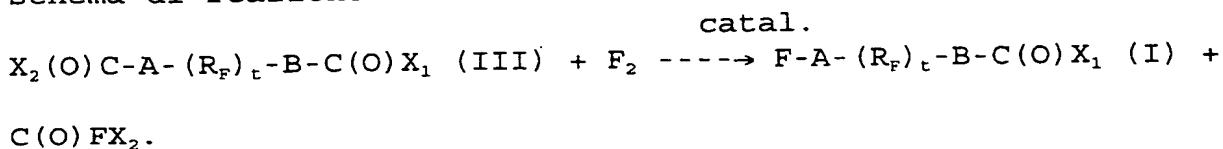
E' chiaro che la reazione di fluorurazione può essere effettuata anche utilizzando una quantità di fluoro superiore a quella sopra definita. Tuttavia l'operare in questo modo può comportare una riduzione delle rese.

In pratica, nel processo dell'invenzione, il composto mono-ipofluorito (per)fluorurato di formula



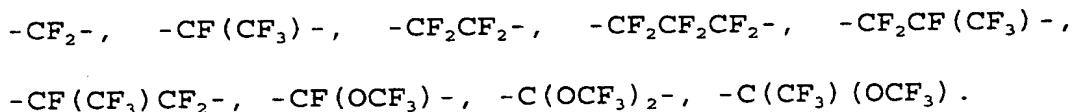
in cui  $X_1$ ,  $X_2$ , A, B,  $R_f$ , t sono come sopra definiti, che si forma, si decompone immediatamente in quanto la temperatura alla quale viene effettuata la reazione é almeno uguale, preferibilmente maggiore della temperatura di decomposizione del monoipofluorito (II).

Il processo dell'invenzione avviene secondo il seguente schema di reazione:

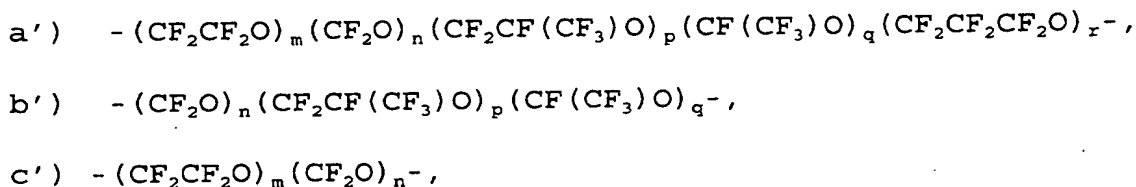


Preferibilmente quando  $t = 0$  e  $X_1 = X_2 = F$ , A oppure B é diverso da  $-CF_2-$ .

I gruppi A e B preferiti nelle formule (I)-(III) sono scelti tra i seguenti:



Preferibilmente quando  $R_f = -ORf_2-$ , la catena perfluoroossialchilenica  $Rf_2$  é scelta tra le seguenti:



in cui:

m è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

n è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

p è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

q è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

$r$  è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi, essendo  $m+n+p+q+r \geq 0$  e il peso molecolare medio di  $-ORf_2-$  compreso tra 16 e 12.000, preferibilmente da 16 a 5.000, ancora più preferibilmente tra 60 e 1.500.

In particolare, nella formula c')  $m$  e  $n$ , indipendentemente uno dall'altro, hanno i valori sopra indicati e preferibilmente, quando  $m$  ed  $n$  sono entrambi presenti, sono tali per cui  $m/n$  varia da 0,2 a 6 con un peso molecolare medio numerico di  $-ORf_2-$  compreso nei valori sopra indicati.

La temperatura di reazione varia da  $0^{\circ}\text{C}$  a  $+200^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente da  $+40^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ .

Il processo può essere effettuato in presenza o assenza di solventi, inerti nelle condizioni di reazione, preferibilmente in assenza di solventi.

Quando si utilizzano solventi, essi sono scelti ad esempio tra i seguenti:  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  (ciclo),  $\text{C}_3\text{F}_8\text{O}$  (etere),  $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{O}$  (etere),  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{-CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , perfluoropolietteri.

La conversione del fluoro generalmente è maggiore di 80%.

Il processo dell'invenzione viene condotto in semicontinuo oppure in continuo, in un'unico reattore.

Il fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, ad esempio azoto ed elio, viene flussato alle temperature sopra indicate fino ad ottenere la percentuale desiderata di conversione dei terminali carbonilici iniziali, compresa fra 5% e 90%, preferibilmente



fra 10% e 80%.

La percentuale di conversione dei terminali carbonilici iniziali può essere ad esempio determinata mediante  $^{19}\text{F}$ -NMR.

I catalizzatori metallo fluoruri preferiti, come detto, hanno nella formula  $\text{MeFy.zHF}$   $z = 0$ , cioè non contengono atomi di idrogeno nella loro formula.

In particolare come catalizzatori preferiti si citano i seguenti:

- fluoruri di metalli alcalini o alcalino terrosi, scelti tra i seguenti:  $\text{CsF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ;
- $\text{AgF}$ ;

detti catalizzatori essendo utilizzati come tali, o miscelati tra loro, o opzionalmente supportati su materiale poroso.

Come materiale poroso di supporto si possono ad esempio utilizzare i materiali porosi reperibili in commercio e inerti nelle condizioni di reazione. Si può ad esempio citare  $\text{AlF}_3$ .

I metalli fluoruri preferiti sono  $\text{CsF}$  e  $\text{KF}$ .

Il catalizzatore può essere utilizzato per lunghi periodi nel processo secondo la presente invenzione, senza necessità di essere rigenerato.

La reazione di fluorurazione può essere condotta a pressione uguale o superiore a quella atmosferica, ad esempio fino a 5 atmosfere.

Dal punto di vista pratico, per determinare la tempera-

tura del processo, si ha la temperatura  $T_i$ , temperatura di decomposizione dell'ipofluorito di formula (II), riscaldando lentamente, ad esempio  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ , un campione del mono-ipofluorito (II) e rilevando tramite analisi IR la comparsa dei picchi corrispondenti alle specie  $\text{C(O)FX}_2$  ( $\text{COF}_2$ , segnali a 1928, 1944, 1956  $\text{cm}^{-1}$ , e/o  $\text{CF}_3\text{COF}$  segnale a 1898  $\text{cm}^{-1}$ ). Si vedano gli esempi.

La temperatura del processo, come detto, deve essere uguale o preferibilmente superiore alla temperatura di decomposizione  $T_i$  dell'ipofluorito di formula (II).

Nel processo in semicontinuo il fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione come sopra indicato, viene flussato alla temperatura di reazione nella sospensione che contiene il catalizzatore e i composti di-carbonilici (III). Il fluoro viene alimentato fino ad ottenere la percentuale desiderata di conversione dei terminali carbonilici iniziali nel range sopra indicato, formando terminali neutri F-A- (perfluoroalchilici o perfluoroossialchilici) di formula (I) come sopra definiti.

La resa in terminali neutri F-A- rispetto ai terminali carbonilici convertiti, é maggiore del 90%, preferibilmente maggiore del 95%.

Al termine della reazione, i prodotti di reazione vengono separati dal catalizzatore e dall'eventuale solvente di reazione utilizzando metodologie note di separazione, come ad

esempio la filtrazione, distillazione o strippaggio in vuoto.

Nel processo in continuo la reazione di fluorurazione può essere realizzata alimentando sul catalizzatore separatamente fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte scelto tra quelli sopra indicati, e il composto (per)fluorurato di-carbonilico (III).

Il grezzo di reazione, contenente i composti di-carbonilici non reagiti, i prodotti mono-carbonilici e quelli aventi entrambi i terminali neutri, viene continuamente prelevato dal fondo del reattore ed eventualmente riciclato nello stesso reattore, ripetendo il processo dell'invenzione fino ad ottenere la percentuale di conversione desiderata dei terminali carbonilici iniziali in terminali neutri F-A-. Questa percentuale è compresa nel range sopra indicato per il processo in semicontinuo.

Il grezzo di reazione finale viene raccolto e i prodotti separati e purificati, ad esempio per distillazione.

Il processo in continuo presenta il vantaggio che il prodotto finale viene facilmente separato dal catalizzatore.

Con i processi dell'invenzione si può operare anche in condizioni tali che nella miscela di reazione i composti di-carbonilici (per)fluorurati di formula (III) siano sostanzialmente assenti, utilizzando la minima quantità di fluoro necessaria per ottenere la conversione totale del prodotto di partenza (III). Si vedano gli esempi.

La conversione totale del prodotto di partenza viene determinata mediante analisi GC/MS, fino alla scomparsa del prodotto di partenza.

E' chiaro, come detto, che la reazione di fluorurazione può essere effettuata anche utilizzando una quantità di fluoro superiore a quella sopra definita. Tuttavia l'operare in questo modo può comportare una riduzione delle rese. La completa conversione dei composti dicarbonilici perfluorurati di formula (III) nella miscela di reazione é particolarmente utile dal punto di vista industriale perchè permette una facile separazione dei composti monocarbonilici (per)fluorurati di formula (I) dalla miscela di reazione; per separare il composto (I) é preferibile trasformarlo nei suoi derivati funzionali ad esempio acidi esteri od ammidi, preferibilmente esteri.

I composti di-carbonilici (per)fluorurati di formula (III) possono essere preparati per sintesi del grezzo perossidico e successiva riduzione. La sintesi del grezzo perossidico viene effettuata per polimerizzazione ossidativa di fluoroolefine, in particolare  $C_3F_6$  e/o  $C_2F_4$  con ossigeno a bassa temperatura in presenza di luce U.V. o di un iniziatore radicalico, come ad esempio descritto nei brevetti GB 1.189.337, GB 1.104.482, US 3.683.027, US 3.175.378, US 5.149.842, US 5.258.110, US 5.488.181.

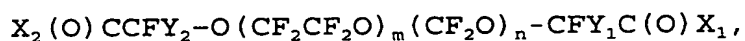
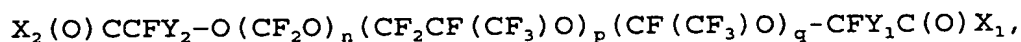
La riduzione del grezzo perossidico viene effettuata con idrogeno su opportuno catalizzatore contenente palladio a dare

prodotti perfluoropolieterei dicarbonilici, ad esempio come descritto nei brevetti US 3.847.978, US 6.127.498.

Inoltre i prodotti di-carbonilici sono ottenibili per fluorurazione diretta, come descritto ad esempio nel brevetto US 5.488.142.

I catalizzatori impiegati nel processo della presente invenzione sono noti nell'arte per la preparazione degli ipofluoriti. Si possono citare US 4.827.024, US 4.499,024, EP 754,670; Ruff J.K. et al., J. Am. Chem Soc. 88:19 (1966), 4531-4532; Lustig et al., J. Am. Chem. Soc. 89:12 (1967), 2841-2843; Hohorst A. et al., J. am Chem Soc. 89:8 (1967), 1809-1810.

I composti (per)fluorurati di-carbonilici di formula (III) preferiti per effettuare il processo dell'invenzione sono scelti tra i seguenti:



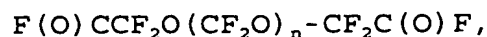
in cui:

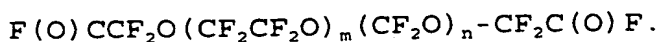
$X_1$ ,  $X_2$ , uguali o diversi, sono come sopra definiti,

$Y_1$ ,  $Y_2$ , uguali o diversi, hanno il significato di  $X_1$ ,

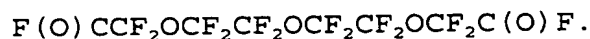
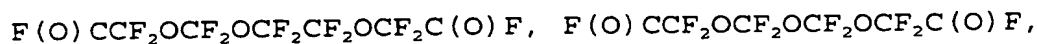
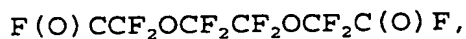
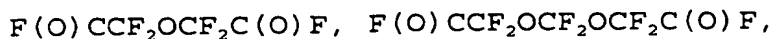
$m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  sono come sopra definiti.

Ancor più preferiti tra i composti di formula (III) sono i seguenti:

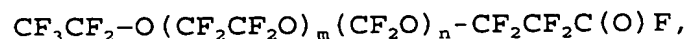
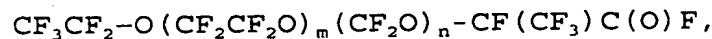
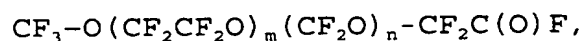
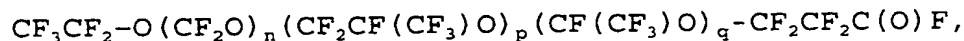
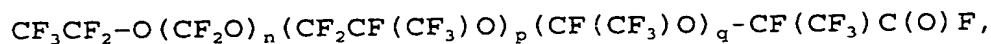
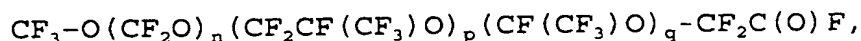




Ulteriormente preferiti tra i composti di formula (III) sono i seguenti:

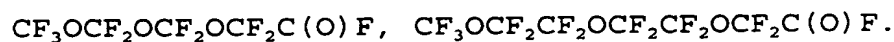
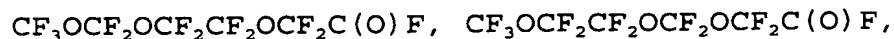
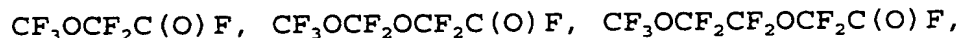


I composti (per)fluorurati mono-carbonilici di formula (I) preferiti sono i seguenti:



in cui m, n, p e q sono come sopra definiti.

Ancor più preferiti sono i seguenti composti di formula (I):



Sorprendentemente é stato trovato dalla Richiedente che é possibile utilizzare i catalizzatori fluoruri di metalli alcalini o alcalino-terrosi come sopra definiti per ottenere i prodotti (per)fluorurati mono-carbonilici di formula (I)

per fluorurazione secondo il processo dell'invenzione di composti (per)fluorurati di-carbonilici di formula (III). Questo é completamente inaspettato in quanto secondo l'arte nota sopra commentata questi catalizzatori non sono utili per ottenere prodotti mono-carbonilici (per)fluorurati (I) da composti di-carbonilici (per)fluorurati (III).

Inoltre é stato sorprendentemente trovato dalla Richiedente che questi catalizzatori possono essere utilizzati per lunghi periodi, senza essere rigenerati, pur operando nello stesso reattore in cui avviene la decomposizione degli ipofluoriti.

I prodotti mono-carbonilici perfluorurati sono composti importanti nell'industria chimica. I mono-acil fluoruri perfluorurati possono essere trasformati in altri gruppi funzionali quali acidi, sali, esteri, ammidi, eteri. Questi derivati trovano utili impieghi come tensioattivi o additivi, o come intermedi per la sintesi di vari derivati fluorurati.

Inoltre i mono-acilfluoruri sono prodotti utili per la preparazione di perfluorovinileteri attraverso la fluorurazione ai rispettivi ipofluoriti e successiva somma a (per)fluorolefine, ad esempio  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ . Tali monomeri sono utilizzati nella sintesi di fluoroelastomeri e fluoroplastomeri.

Inoltre i mono-acil fluoruri sono utilizzati per la preparazione di perfluorodiacil-perossidi, iniziatori di polime-

rizzazione utili per l'ottenimento di fluoropolimeri aventi terminali perfluorurati.

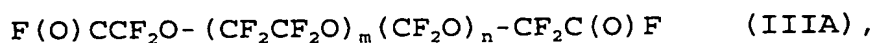
I seguenti esempi non limitativi illustrano l'invenzione.

#### ESEMPI

##### ESEMPIO 1A Confronto

Determinazione della temperatura di decomposizione  $T_d$  di ipofluoriti ottenuti per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri  $F(O)CCF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2C(O)F$  (IIIA) PM medio numerico (MN) 620 su catalizzatore CsF alla temperatura di  $-10^\circ C$

In un reattore di metallo da 10 cc munito di termocoppia interna vengono caricati 1,0 g di catalizzatore CsF (Aldrich®, titolo 99,9%), che viene essiccato per riscaldamento sotto vuoto a  $200^\circ C$  per due ore e successivamente fluorurato a 400 mbar ( $4 \times 10^4$  Pa) di fluoro alla temperatura di  $150^\circ C$  per 2 ore. Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricate 2 mmoli di diacilfluoruro avente formula:



PM medio numerico (MN) 620, rapporto  $m/n = 4,30$  e con funzionalità in terminali  $-COF$  dell'1,82 e funzionalità in terminali  $-CF_2CF_3$  dello 0,18, determinata via NMR. Il diacilfluoruro è stato preparato come descritto nei brevetti US 5.258.110 e US 3.847.978.

Dopo raffreddamento in azoto liquido ( $-196^\circ C$ ), strappati

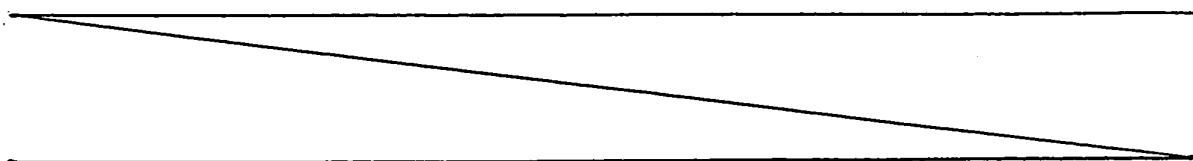


gli eventuali prodotti incondensabili ( $N_2$ ,  $O_2$ ), vengono aggiunte 1,82 mmoli di fluoro e la miscela di reazione viene portata a  $-10^\circ C$  e mantenuta a questa temperatura per 4 ore. Si raffredda a  $-196^\circ C$  e si osserva che la conversione del fluoro é completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a  $-10^\circ C$  senza variazione della pressione interna, che indica che gli ipofluoriti che si sono formati in queste condizioni sono stabili. Quindi la temperatura viene aumentata lentamente, con un gradiente di  $1^\circ C/min.$ , sotto controllo di temperatura e pressione interna. Alla temperatura di circa  $40^\circ C$  si osserva la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti con reazione esotermica e formazione di  $COF_2$ , come si rileva dall'analisi IR della fase gassosa.

#### ESEMPIO 1B Confronto

Determinazione della temperatura di decomposizione  $T_1$  di ipofluoriti ottenuti per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri  $F(O)CCF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2C(O)F$   
(IIIB) PM medio numerico (MN) 460 su catalizzatore CsF alla temperatura di  $-10^\circ C$

L'esempio 1A viene ripetuto utilizzando il diacilfluoruro sopra indicato. La temperatura di decomposizione risulta di circa  $40^\circ C$ .



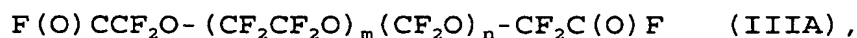
**ESEMPIO 1**

Sintesi in semicontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  effettuando contemporaneamente nello stesso reattore, alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$ , la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore  $\text{CsF}$  e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 420 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 12,5 g di catalizzatore  $\text{CsF}$  (Aldrich°, titolo 99,9%) che viene essiccato in corrente di gas inerte alla temperatura di  $200^\circ\text{C}$  per 4 ore, e successivamente fluorurato con 1 Nl/h di  $\text{F}_2$  diluito con 1 Nl/h di He alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$  per 4 ore.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati 100 g (0,161 moli) di diacilfluoruro (IIIA) avente formula:



PM medio numerico (MN) 620, rapporto  $m/n = 4,30$  e con funzionalità in terminali  $-\text{COF}$  dell'1,82 e funzionalità in terminali  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$  dello 0,18, determinata via NMR. Il diacilfluoruro è stato preparato come descritto nei brevetti US 5.258.110 e US 3.847.978.

La miscela di reazione viene portata a  $90^\circ\text{C}$  mediante un bagno termostatico ad olio e la temperatura del ricadere in testa al reattore a  $-30^\circ\text{C}$  per mezzo di un criostato esterno. Una miscela costituita da 0,5 litri/h (l/h) di fluoro elemen-

tare diluito con 0,5 litri/h di elio viene flussata per una quantità totale di fluoro di 0,19 moli.

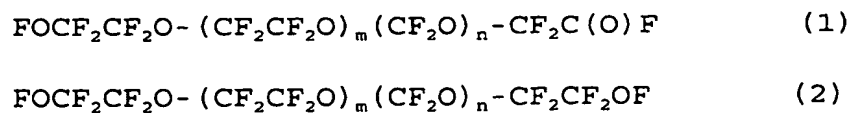
La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di  $\text{COF}_2$  e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione, i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR. La conversione di terminali  $-\text{COF}$  iniziali a dare quantitativamente gruppi  $-\text{OCF}_3$  è del 54% con una resa del fluoro alimentato di 81%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei seguenti prodotti di reazione a) (monoacilfluoruro) e b) (perfluoropolietere neutro) accanto ai diacilfluoruri di partenza non reagiti c) nelle seguenti percentuali molari relative, determinate per gascromatografia:

|    |  |     |
|----|--|-----|
| a) | $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$                    | 56% |
| b) | $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_3$  | 23% |
| c) | $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ | 21% |

I prodotti della reazione a) e b) sono stati ottenuti rispettivamente attraverso la sintesi dei corrispondenti mono-ipofluoriti (1) e bis-ipofluoriti (2) qui di seguito riportati:



per fluorurazione dei diacilfluoruri iniziali (IIIa) e imme-

diata degradazione degli ipofluoriti ottenuti (1) e (2), come sopra indicato.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti é del 71%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7, -55,3 (2F  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -56,2 (3F  $\underline{\text{C}}\text{F}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -57,8 (3F  $\underline{\text{C}}\text{F}_3\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -87,5 (3F  $\underline{\text{C}}\text{F}_3\text{CF}_2\text{O}-$ ); -88,4, -90,7 (4F  $-\text{OCF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{O}-$ ).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

## ESEMPIO 2

Sintesi in semicontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  effettuando contemporaneamente nello stesso reattore, alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$ , la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore  $\text{CsF}$  e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 620 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 25 g di catalizzatore  $\text{CsF}$  che viene attivato come descritto nell'esempio 1.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati 500 g (0,806 moli) di diacilfluoruro (IIIA), quindi la misce-

la di reazione viene portata a 90°C mediante un bagno termostatico ad olio e la temperatura del ricadere in testa al reattore a -30°C per mezzo di un criostato esterno. Una miscela costituita da 1,5 litri/h (l/h) di fluoro elementare diluito con 0,5 litri/h di elio viene flussata per una quantità totale di fluoro di 1,11 moli.

La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di  $\text{COF}_2$  e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi  $-\text{OCF}_3$  è del 73% con una resa del fluoro alimentato del 96%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 48%, b) 51%, c) 1%, in cui a) e b) si formano come è stato descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 48%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione

frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7,  
-55,3 (2F  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -56,2 (3F  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -57,8 (3F  
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -87,5 (3F  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$ ); -88,4, -90,7 (4F  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

Confrontando i dati dell'esempio 2 con quelli dell'esempio 1 si osserva che nell'esempio 2 nei prodotti di reazione il diacilfluoruro di partenza é sostanzialmente assente. Questo é particolarmente utile dal punto di vista industriale perchè permette una facile separazione del prodotto a) dalla miscela di reazione.

### ESEMPIO 3

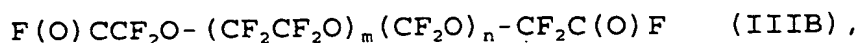
Sintesi in semicontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  effettuando contemporaneamente nello stesso reattore, alla temperatura di  $65^\circ\text{C}$ , la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore  $\text{CsF}$  e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 620 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 5 g di catalizzatore  $\text{CsF}$  che viene attivato come descritto nell'esempio 1.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati

200 g (0,435 moli) di un diacilfluoruro avente formula:



PM medio numerico (MN) 460, rapporto m/n = 4,50 e con funzionalità in terminali -COF 1,82 e funzionalità in terminali -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 0,18, preparato come indicato nei brevetti citati nell'esempio 1.

Dopo aver portato la miscela di reazione a 65°C mediante un bagno termostatico ad olio e mantenendo la temperatura del ricadere a -30°C per mezzo di un criostato esterno, una miscela costituita da 1,0 litri/h (l/h) di fluoro elementare diluito con 0,5 litri/h di He viene flussata per una quantità totale di fluoro di 0,54 moli.

La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di COF<sub>2</sub> e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi <sup>19</sup>F-NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF<sub>3</sub> è del 59% con una resa del fluoro alimentato di 86%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 69%, b) 28%, c) 3%, in cui a) e b) si formano secondo lo schema descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti é del 71%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7, -55,3 (2F  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -56,2 (3F  $\underline{\text{CF}}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -57,8 (3F  $\underline{\text{CF}}_3\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -87,5 (3F  $\underline{\text{CF}}_3\text{CF}_2\text{O}-$ ); -88,4, -90,7 (4F  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

#### ESEMPIO 4

Sintesi in semicontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  effettuando contemporaneamente in un unico reattore, alla temperatura di  $75^\circ\text{C}$ , la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore  $\text{CsF}$  e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 260 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 10 g di catalizzatore  $\text{CsF}$  (Aldrich°, titolo 99,9%) che viene attivato come descritto nell'esempio 1.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati



100 g (0,161 moli) del diacilfluoruro (IIIA), quindi la miscela di reazione viene portata a 75°C mediante un bagno termostatico ad olio e la temperatura del ricadere in testa al reattore a -30°C per mezzo di un criostato esterno. Una miscela costituita da 1,0 litri/h (l/h) di fluoro elementare diluito con 1,5 litri/h di elio viene flussata per una quantità totale di fluoro di 0,13 moli.

La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di  $\text{COF}_2$  e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi  $-\text{OCF}_3$  è del 43% con una resa del fluoro alimentato del 97%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 47%, b) 15%, c) 38%, in cui a) e b) si formano come è stato descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 76%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\underline{\text{F}}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7,  
-55,3 (2F  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -56,2 (3F  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -57,8 (3F  
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -87,5 (3F  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$ ); -88,4, -90,7 (4F  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

#### ESEMPIO 5

Sintesi in semicontinuo del moniacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  effettuando contemporaneamente nello stesso reattore, alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$ , la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore  $\text{CsF}$  e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 420 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 12,5 g di catalizzatore  $\text{CsF}$  (Aldrich®, titolo 99,9%) che viene attivato come descritto nell'esempio 1. Procedendo come descritto nell'esempio 1, vengono caricati 100 g (0,161 moli) del diacilfluoruro (IIIA), quindi la miscela di reazione viene portata a  $90^\circ\text{C}$  mediante un bagno termostatico ad olio, e la temperatura del ricadere in testa al reattore a  $-30^\circ\text{C}$  per mezzo di un criostato esterno. Una miscela costituita da 0,5 litri/ora (l/h) di fluoro elementare diluito con

0,5 litri/h di elio viene flussata per una quantità totale di fluoro di 0,082 moli.

La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di  $\text{COF}_2$  e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione, i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR. La conversione di terminali  $-\text{COF}$  iniziali a dare quantitativamente gruppi  $-\text{OCF}_3$  è del 22% con una resa del fluoro alimentato del 79%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia, sono le seguenti: a) 40%, b) 9%, c) 51%, in cui a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è dell'82%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7,

-55,3 (2F -OCE<sub>2</sub>O-); -56,2 (3F CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-); -57,8 (3F CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>O-); -87,5 (3F CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O-); -88,4, -90,7 (4F -OCE<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

#### ESEMPIO 6

Sintesi in semicontinuo del monoacilfluoruro

CF<sub>3</sub>O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>C(O)F effettuando contemporaneamente nello stesso reattore, alla temperatura di 80°C, la fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore KF, e la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 260 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 10 g di catalizzatore KF (Aldrich®, titolo 99%), essiccati in corrente di gas inerte alla temperatura di 150°C per due ore e successivamente fluorurati con 1 Nl/h di F<sub>2</sub> diluito con 1 Nl/h di He alla temperatura di 150°C per 2 ore.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati 100 g (0,161 moli) del diacilfluoruro (IIIA), quindi la miscela di reazione viene portata a 80°C mediante un bagno termostatico ad olio mantenendo la temperatura del ricadere in testa al reattore a -30°C per mezzo di un criostato esterno. Una miscela costituita da 1,0 litri/ora (l/h) di fluoro elementare diluito con 1,5 litri/h di elio viene flussata per una quantità totale di fluoro di 0,17 moli.

La reazione viene seguita analizzando i gas in uscita

dal reattore mediante analisi IR e GC che mostrano formazione di  $\text{COF}_2$  e la presenza di fluoro.

Terminata la reazione, i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR. La conversione di terminali  $-\text{COF}$  iniziali a dare quantitativamente gruppi  $-\text{OCF}_3$  è del 52%; la resa del fluoro alimentato è dell'89%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 66%, b) 22%, c) 12%, in cui i prodotti a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 75%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti:  $^{19}\text{F}$ -NMR

Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR in p.p.m. rispetto a  $\text{CFCl}_3$  (p.p.m. = 0):

13,2 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$ ); 13,0 (1F  $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -51,7, -55,3 (2F  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -56,2 (3F  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ); -57,8 (3F  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O}-$ ); -87,5 (3F  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$ ); -88,4, -90,7 (4F  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati

ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

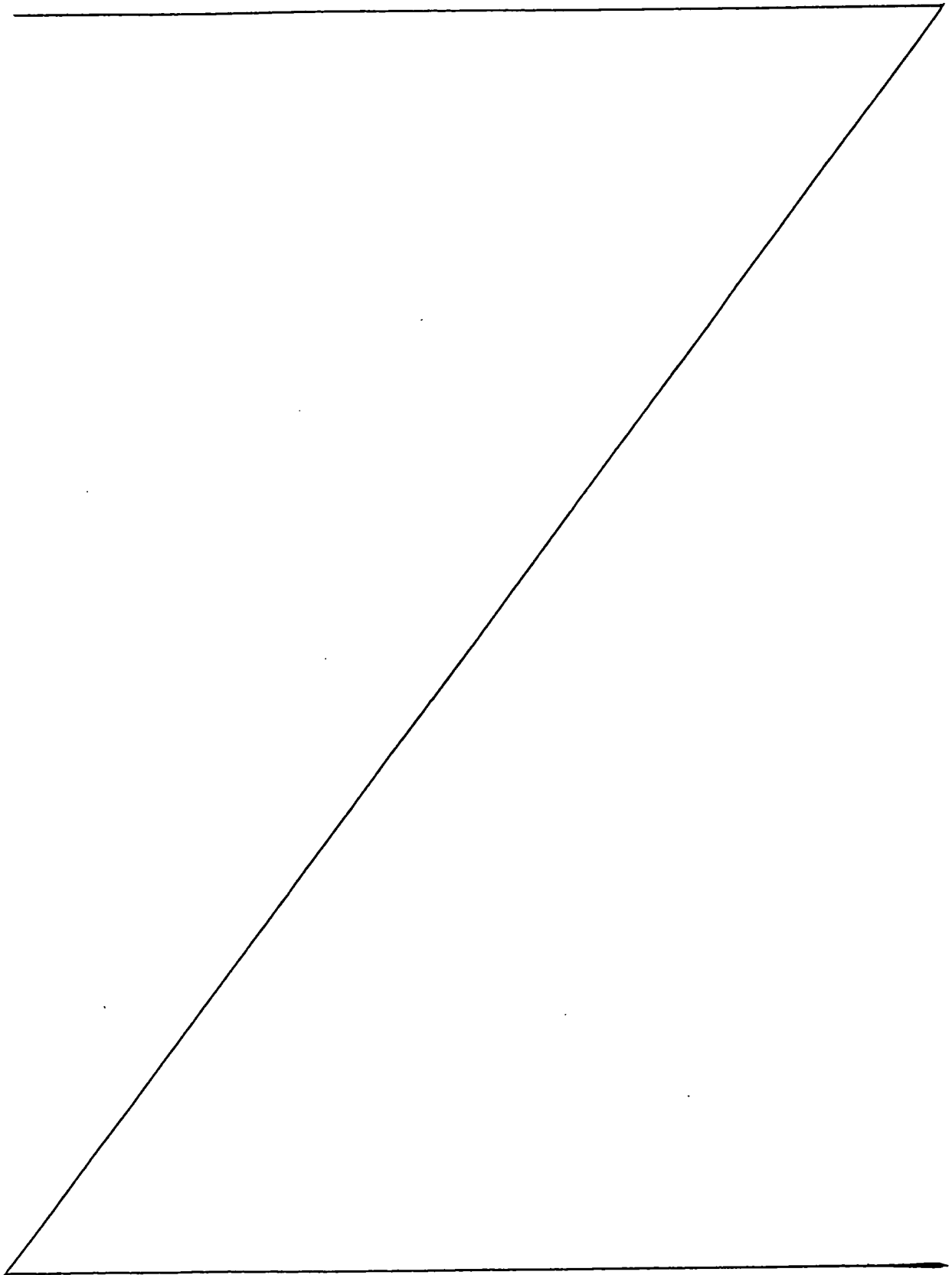


Tabella 1

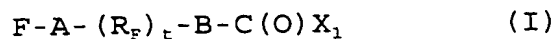
Esempi 1 - 6. Riassunto delle caratteristiche e risultati ottenuti. Nella Tabella, a), b) e c) sono come definiti nell'es.1; a) indica il monoacilfluoruro, b) il perfluoropolietere neutro, c) il diacilfluoruro di partenza non reagito.

| es. | modo      | M.W.<br>(III) | Catal. | T (°C)<br>reazione | Conv. -COF<br>-OCF <sub>3</sub> / -COF <sub>iniz.</sub><br>mol. % | resa a) %<br>rispetto a<br>diacilfl.<br>reagito<br>(a+b) | F <sub>2</sub><br>conv.<br>% | % mol. int.<br>miscela<br>reazione<br>finale |    |    |
|-----|-----------|---------------|--------|--------------------|---|--|------------------------------|--|----|----|
|     |           |               |        |                    |   |  |                              | a)   | b) | c) |
| 1   | semicont. | 620           | CsF    | + 90               | 54  | 71   | 81                           | 56   | 23 | 21 |
| 2   | semicont. | 620           | CsF    | + 90               | 73  | 48   | 96                           | 48   | 51 | 1  |
| 3   | semicont. | 460           | CsF    | + 65               | 59  | 71   | 86                           | 69   | 28 | 3  |
| 4   | semicont. | 620           | CsF    | + 75               | 43  | 76   | 97                           | 47   | 15 | 38 |
| 5   | semicont  | 620           | CsF    | + 90               | 22  | 82   | 79                           | 40   | 9  | 51 |
| 6   | semicont. | 620           | KF     | + 80               | 52  | 75   | 89                           | 66   | 22 | 12 |

## RIVENDICAZIONI

## 1. Processo di sintesi di composti mono-carbonilici

(per)fluorurati aventi la seguente formula:



in cui:

 $X_1 = F, CF_3;$  $t = 0, 1;$ 

A, B uguali o diversi tra loro, sono indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici  $C_1-C_5$  o gruppi (per)fluoroossialchilenici  $C_1-C_5$ , lineari o ramificati, opzionalmente contenenti uno o più atomi di Cl e/o H;

 $R_F$  é scelto tra i seguenti gruppi:

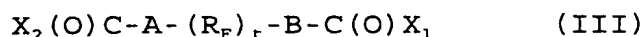
- $R_{f_1}$ -, - $OR_{f_1}O$ - dove  $R_{f_1}$  = perfluoroalchilene  $C_1-C_{20}$ ;  
 - $OR_{f_2}$ -, in cui  $R_{f_2}$  é una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

- $(C_3F_6O)$ , scelta tra  $(CF_2CF(CF_3)O)$  oppure  $(CF(CF_3)CF_2O)$ ;
- $(CFX_1O)$  in cui  $X_1$  é F oppure  $CF_3$ ;
- $(C_2F_4O)$ ;
- $(CF_2(CF_2)_{x'}CF_2O)$  dove  $x'$  é un intero uguale a 1 o 2;
- $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e



in cui un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica é opzionalmente sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente da 1 a 4 atomi di carbonio;

in cui i gruppi carbonilici di un composto dicarbonilico (per)fluorurato di formula:



in cui:

$X_1$ ,  $R_F$ ,  $t$ , A e B hanno i significati sopra indicati;

$X_2$ , uguale o diverso da  $X_1$ , ha gli stessi significati di  $X_1$ ;

vengono fluorurati con fluoro elementare in presenza di un catalizzatore a base di metallo fluoruri avente formula  $MeFy.zHF$ , essendo Me un metallo alcalino o alcalino terroso,  $y = 1$  oppure 2,  $z$  un intero da 0 a 4, essendo preferibilmente  $z = 0$ , effettuando detta reazione a una temperatura tale che porti alla formazione di  $C(O)FX_2$  in cui  $X_2$  é come sopra definito, detta fluorurazione essendo effettuata utilizzando una quantità di fluoro che al massimo é quella necessaria per ottenere la conversione totale del prodotto di partenza (III).

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, quando  $t = 0$  e  $X_1 = X_2 = F$ , A o B é diverso da  $-CF_2-$ .

3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2, in cui i gruppi A e B nelle formule (I)-(III) sono scelti tra i seguenti:

$-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}(\text{OCF}_3)-$ ,  $-\text{C}(\text{OCF}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_3)-$ .

4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3, in cui quando  $\text{R}_f = -\text{ORf}_2$ , la catena perfluoroossialchilenica  $\text{Rf}_2$  è scelta tra le seguenti:

a')  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r-$

b')  $-(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q-$

c')  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-$

in cui:

m è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

n è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

p è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

q è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

r è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

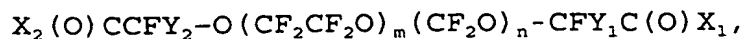
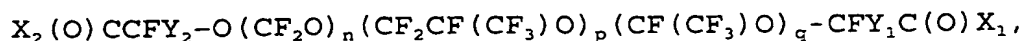
essendo  $m+n+p+q+r \geq 0$  e il peso molecolare medio di

$-\text{ORf}_2-$  compreso tra 16 e 12.000, preferibilmente da 16 a 5.000, ancora più preferibilmente tra 60 e 1.500.

5. Processo secondo la rivendicazione 4, in cui nella formula c'), quando m ed n sono entrambi presenti, m/n varia da 0,2 a 6 e il peso molecolare medio numerico di  $-\text{ORf}_2-$  è compreso nei valori indicati nella rivendicazione 2.

6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui la temperatura di reazione varia da 0°C a +200°C, preferibilmente da +40°C a +150°C.
7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6, in cui il fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, viene flussato alle temperature sopra indicate fino ad ottenere una percentuale di conversione dei terminali carbonilici iniziali compresa fra 5% e 90%, preferibilmente fra 10% e 80%.
8. Processo secondo le rivendicazioni 1-7, in cui la conversione del fluoro è maggiore di 80%.
9. Processo secondo le rivendicazioni 1-8, realizzato in semicontinuo o in continuo.
10. Processo secondo le rivendicazioni 1-9, in cui i catalizzatori metallo fluoruri sono scelti tra quelli in cui  $z = 0$ , preferibilmente i seguenti:
- fluoruri di metalli alcalini o alcalino terrosi, scelti tra i seguenti: CsF, KF, RbF, LiF, NaF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>;
  - AgF;
- detti catalizzatori essendo utilizzati come tali, o miscelati tra loro, o opzionalmente supportati su materiale poroso.
11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui i metalli fluoruri sono CsF e KF.

12. Processo secondo le rivendicazioni 1-11, in cui i composti (per)fluorurati di-carbonilici di formula (III) sono scelti tra i seguenti:



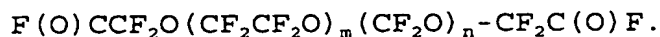
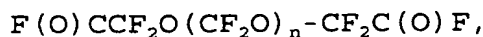
in cui:

$X_1$ ,  $X_2$ , uguali o diversi, sono come sopra definiti,

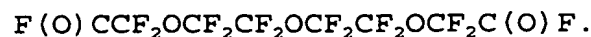
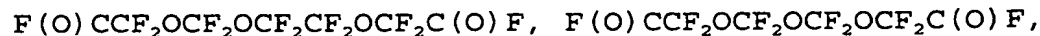
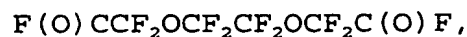
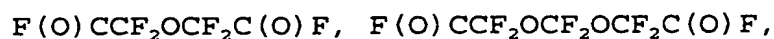
$Y_1$ ,  $Y_2$ , uguali o diversi, hanno il significato di  $X_1$ ,

$m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  sono come sopra definiti.

13. Processo secondo la rivendicazione 12, in cui i composti di formula (III) sono scelti tra i seguenti:



14. Processo secondo le rivendicazioni 12-13 in cui i composti di formula (III) sono scelti tra i seguenti:



Milano, - 9 GEN. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

